Röntgenanalyse der Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium-Legierungen

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

FREIBURG I. BR.

VORGELEGT VON

KURT WECKERLE

AUS SZINOBANYA (UNGARN)

1935

Röntgenanalyse der Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium-Legierungen

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

FREIBURG I. BR.

VORGELEGT VON

KURT WECKERLE

AUS SZINOBANYA (UNGARN)

1935

Dekan: Prof. Dr. W. Sörgel

Referent: Prof. Dr. H. Staudinger

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1932 bis Oktober 1933 in der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. und von November 1933 bis Dezember 1934 am Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Termin der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1935.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Zintl, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seinen Rat und Beistand bei der Ausführung.

Herrn Prof. Dr. H. Staudinger sage ich Dank für sein Wohlwollen und das Interesse, das er für mein Studium bekundete.

Inhalt

Seite

I. Theoretischer Teil 7

A. Gitterstruktur und Bindungsart

a) Bisherige Anschauungen und Kenntnisse über Zusammenhänge von Gitterbau und Bindungsart . . 8

b) Die neueren Ergebnisse über die anionenbildenden Elemente und ihre kristallchemische Bedeutung . 9

B. Gitterstruktur und Bindungsart binärer Magnesiumverbindungen

a) Stoechiometrie binärer Magnesiumverbindungen . 10

b) Bisherige Kenntnisse über die Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen des Magnesiums mit den Elementen der 3. und 4. Gruppe des Periodischen Systems 10

c) Bisherige Ergebnisse der Untersuchungen an den Systemen Magnesium-Thallium u. Magnesium-Gallium 11

d) Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Systeme Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium 12

II. Experimenteller Teil 13

Die Systeme Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium 14

a) Herstellung der Legierungen 14

b) Eigenschaften der Legierungen 16

c) Analysen 17

d) Dichtebestimmungen 18

e) Herstellung der Pulverpräparate 19

f) Röntgenographische Untersuchungen der Systeme . 19

α) Ergebnisse der Röntgenanalyse 19

System Magnesium-Thallium 19

System Magnesium-Gallium 23

β) Struktur der Verbindungen Mg_2Tl und Mg_2Ga . 24

Bestimmung des Elementarkörpers 24

Lokalisierung der schweren Atome im Elementarkörper 31

III. Zusammenfassung 37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0054

I. Theoretischer Teil

A. Gitterstruktur und Bindungsart.

a) Bisherige Anschauungen und Kenntnisse über Zusammenhänge von Gitterbau und Bindungsart.

Nach dem kristallchemischen Grundgesetz von V. M. Goldschmidt[1]) wird die Gitterstruktur durch das Mengenverhältnis, Größenverhältnis und die Polarisationseigenschaften der Bausteine bestimmt.

Über den Einfluß des Mengen- und Größenverhältnisses ist man besonders auf Grund der Arbeiten von V. M. Goldschmidt weitgehend unterrichtet, über die Bedeutung und das Wirken der Polarisationseigenschaften kann man noch keine genauen Angaben machen.

Eins aber kann man sagen: Polarisationseigenschaften und Bindungsart stehen in engem Zusammenhang. Die Wechselwirkung der Atome, wie sie durch die Polarisationseigenschaften gegeben ist, äußert sich durch die Art ihrer Verknüpfung miteinander, und über die Formen dieser Bindung kann man nach H. G. Grimm[2]) ganz bestimmte Aussagen machen, z. B. bestimmte Grenzfälle unterscheiden. Man könnte also in der Erforschung der Beziehungen von Polarisationseigenschaften und Gitterbau weiterkommen, wenn man zunächst die Zusammenhänge zwischen Bindungsart und Gitterstruktur aufklärte. Zweifellos bestehen gesetzmäßige Beziehungen zwischen Gittertypus und Bindungsart, eine eindeutige Zuordnung ist jedoch nicht möglich[3]).

Wie E. Zintl[4]) hervorgehoben hat, ist aber unter einem neuen Gesichtspunkt zumindest eine Abgrenzung der den Metallen eigentümlichen Strukturen gegenüber jenen Kristallarten möglich, denen man nichtmetallischen Bindungsmechanismus zuschreiben muß.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze.
[2]) H. G. Grimm, Geiger-Scheel, Handbuch der Physik 24.
[3]) V. M. Goldschmidt, Z. Elektrochem. 34 (1928) 453.
V. M. Goldschmidt, Atomabstände in Kristallen, Z. phys. Ch. 133 (1928) 397.
E. Zintl und G. Brauer, Z. phys. Ch. B. 20 (1933) 245.
[4]) E. Zintl und E. Husemann, Z. phys. Ch. B. 21 (1933) 138.

b) Die neueren Ergebnisse über die anionenbildenden Elemente und ihre kristallchemische Bedeutung.

Die Untersuchungen von E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf[1]), sowie von E. Zintl und H. Kaiser[2]) haben gezeigt, daß in den großen Perioden des Periodischen Systems nur jene Elemente negative Atomionen bilden, die ein bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen. Andererseits sind nach den bisherigen Strukturdaten anscheinend eine Reihe von Koordinationsgittern (z. B. die Typen NaCl, NiAs, ZnS, CaF_2 und andere) auf solche Verbindungen beschränkt, die ein Element ein bis vier Stellen vor den Edelgasen enthalten. Die Grenze zwischen Anionenbildnern und echten Metallen findet demnach auch kristallchemisch ihren Ausdruck, und darin liegt die Berechtigung, das Auftreten solcher Strukturtypen mit der Bindungsart in Zusammenhang zu bringen.

Eigentümlich für die oben angeführten Koordinationsgitter ist, daß sie stets ein Anionen bildendes Element enthalten; man kann also auf ein ihnen allen gemeinsames Charakteristikum der Atombindung schließen. In Verbindungen, die keine Anionenbildner enthalten, also in Legierungen echter Metalle, sind solche Gittertypen bisher nicht gefunden worden. Demnach dürfte ein Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und Bindungsart insofern bestehen, als der Gittertypus wahrscheinlich die Unterscheidung der metallischen Bindungen von nichtmetallischen Bindungsarten gestattet. Es ergibt sich also aus den Ergebnissen über die Anionenbildung der Elemente eine neue Auffassung von dem Zusammenhang zwischen Bindungsart und Kristallstruktur und die Abgrenzung der Bindungsarten gegeneinander.

Man kann z. B. zu dem Problem des Überganges der salzartigen in die metallische Bindung die Aussage machen, daß nur ganz bestimmte Elemente als negative Partner in salzartigen Verbindungen in Frage kommen: Es sind die Elemente ein bis vier Stellen vor den Edelgasen. Stoffe, die kein solches Element enthalten, müssen metallische Bindung aufweisen.

Es ist notwendig, die Annahme einer scharfen Grenze zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen durch Erweiterung des experimentellen Materials zu stützen. Man kann dabei so vorgehen, daß man die binären Verbindungen eines Metalls mit allen anderen Elementen strukturell aufklärt und an diesen Resultaten die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vermutung zeigt. Dieser Weg wurde in der vorliegenden Arbeit eingeschlagen, und zwar wurden binäre Verbindungen des Magnesiums untersucht.

---

1) E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf, Z. phys. Ch. 154 (1931) 47.

2) E. Zintl und H. Kaiser, Z. Anorg. Ch. 211 (1933) 113.

B. Gitterstruktur und Bindungsart binärer Magnesiumverbindungen.

a) Stoechiometrie binärer Magnesiumverbindungen.

Zum kristallchemischen Nachweis der Grenze zwischen Anionenbildnern und echten Metallen erschien das Magnesium besonders geeignet. Läßt man die erste Achterperiode des Systems außer Betracht, so ist zu bemerken, daß das Magnesium mit den Elementen ein bis vier Stellen vor den Edelgasen anscheinend lediglich valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen bildet. Wenn der Partner des Magnesiums jedoch nicht zur Gesellschaft der Anionenbildner gehört, entstehen Legierungsphasen, deren Zusammensetzung nur gelegentlich den Valenzgesetzen entspricht.

b) Bisherige Kenntnisse über die Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen des Magnesiums mit den Elementen der 3. und 4. Gruppe des Periodischen Systems.

Es ist zu prüfen, ob sich diese auffallende Zweiteilung der Magnesiumverbindungen in valenzmäßig und nicht valenzmäßig zusammengesetzte auch hinsichtlich ihrer Struktur durchführen läßt.

Die Grenzziehung zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen läßt die an der Grenzlinie stehenden Elemente und ihre Magnesiumverbindungen ganz besonders interessant erscheinen. Die Verbindungen des Magnesiums mit den Elementen der 4. Gruppe, die auf der rechten Seite eine Grenzstellung einnehmen, weisen in Übereinstimmung mit der Annahme von E. Zintl nichtmetallische Strukturen auf. Alle Magnesiumverbindungen Mg_2X kristallisieren im Flußspatgitter. Mg_2Pb wurde von J. B. Friauf[1]), Mg_2Sn von C. Pauling[2]) und A. Sacklowsky[2]), Mg_2Ge von E. Zintl und H. Kaiser[3]) und Mg_2Si von A. Owen und G. D. Preston und E. Zintl und E. Husemann[4]) untersucht. Auf der andern Seite der Grenzlinie stehen die Elemente der 3. Gruppe. Über die Magnesiumverbindungen der Elemente dieser Gruppe liegen nur wenig experimentelle Ergebnisse vor. Die Verbindungen des Systems Magnesium-Aluminium konnten bisher nicht endgültig festgelegt werden.

---

[1]) J. B. Friauf, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926) 1906.

[2]) C. Pauling, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923) 2777.
A. Sacklowsky, Am. Phys. 77 (1925) 241.

[3]) E. Zintl und H. Kaiser, Z. anorg. Ch. 211 (1933) 113.

[4]) A. Owen und G. D. Preston, E. Zintl und E. Husemann, Z. phys. Ch. B. 21 (1933) 138.

Das System Magnesium-Thallium wurde von G. Grube[1]) und später von G. Grube und J. Hille[2]) bearbeitet. Es wurden drei Verbindungen festgestellt. Über die Strukturen dieser Verbindungen sind bisher keine Angaben gemacht worden. Die Systeme Magnesium-Thallium und Magnesium-Indium wurden noch nicht untersucht.

Die Aufgabe dieser Arbeit soll es sein, das experimentelle Material über die Magnesiumverbindungen der 3. Gruppe und damit die Kenntnisse über die Grenze zwischen metallischen und intermetallischen Strukturen zu erweitern.

c) Bisherige Ergebnisse der Untersuchungen an den Systemen Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium.

Die ersten Angaben, die sich auf Legierungen von Magnesium und Thallium beziehen, stammen von Carstanjen[3]) und Mellor[4]). Carstanjen erschmolz im Jahre 1876 eine Legierung mit 50 Gewichtsprozent Thallium, in der Hoffnung, damit ein intensiv grün brennendes Material von technischer Brauchbarkeit zu bekommen. Es zeigte sich jedoch, daß die Legierung mit der Farbe des Magnesiums abbrannte. Mellor stellte Legierungen mit 5, 10, 15, 25 und 50 Prozent Thallium her und beschrieb ihre Eigenschaften. Er beobachtete, daß die thalliumreichen Legierungen mit 25 und 50 Prozent viel leichter oxydabel sind als reines Magnesium.

Die erste systematische Untersuchung des gesamten Systems wurde von G. Grube[5]) ausgeführt. Grube arbeitete ein vollständiges Zustandsdiagramm der Magnesium-Thalliumlegierungen nach der thermischen und mikrographischen Methode aus und kam zur Annahme von drei intermetallischen Verbindungen Mg_3Tl_8, Mg_2Tl und Mg_3Tl_2. E. Zintl und G. Brauer[6]) untersuchten röntgenographisch eine 50 Atomprozent Thallium enthaltende Legierung. Sie konnten die Existenz der Verbindung MgTl nachweisen und diese Verbindung strukturell aufklären. Im Jahre 1934 veröffentlichten G. Grube und J. Hille[7]) ein überarbeitetes Zustandsdiagramm des Systems, das auf Grund von thermischen, dilatometrischen und elektrischen Messungen neu aufgestellt wurde. Nach dieser Arbeit existieren drei Verbindungen im System Magnesium-Thallium: Mg_5Tl_2, Mg_2Tl und MgTl.

---

1) G. Grube, Z. anorg. Ch. 46 (1905) 76.
2) G. Grube und J. Hille, Z. Elektrochem. 40 (1934) 101.
3) Carstanjen, Journ. pract. Chem. 102 (1867) 84.
4) Mellor, Chem. News 15 (1867) 245.
5) G. Grube, Z. anorg. Chem. 46 (1905) 76.
6) E. Zintl und G. Brauer, Z. phys. Ch. B. 20 (1933) 258.
7) G. Grube und J. Hille, Z. Elektrochem. 40 (1934) 101.

Über Magnesium-Gallium-Legierungen lagen bisher noch keine Untersuchungen vor.

d) Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Systeme Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium.

In der vorliegenden Arbeit konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß in den beiden Systemen Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium kein Salzgitter auftritt. Es war vorerst nicht möglich, diesen Nachweis für alle Verbindungen der Systeme zu führen. Der Beweis wurde indessen für zwei Beispiele erbracht, und zwar wurden die Strukturen der Verbindungen Mg_2Tl und Mg_2Ga untersucht. Mg_2Tl und Mg_2Ga besitzen ein kompliziert gebautes hexagonales Gitter. Mit Hilfe der vorliegenden Röntgendaten gelang es zwar nicht, die 12 Magnesiumatome im Elementarkörper zu lokalisieren, es konnte aber die genaue Lage der schweren Atome festgelegt werden.

Es liegt der Vergleich nahe der Strukturen von Mg_2Ga und Mg_2Ge, sowie von Mg_2Tl und Mg_2Pb, besonders deswegen, weil Gallium und Germanium einerseits, Thallium und Blei andererseits fast gleiche Atomradien haben. Mg_2Ge[1]) und Mg_2Pb[2]) kristallisieren, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, im Fluoritgitter. Durch die Bestimmung der Lage der schweren Atome in den Verbindungen Mg_2Tl und Mg_2Ga wird gezeigt, daß diese beiden Verbindungen eine ganz andere Struktur aufweisen.

Damit ist erneut nachgewiesen, daß die Grenze der Anionenbildner im Periodischen System, die durch die Reaktionen in flüssigem Ammoniak aufgezeigt wurde[3]), auch kristallchemisch zum Ausdruck kommt.

---

1) E. Zintl und H. Kaiser, Z. anorg. Ch. 211 (1933) 113.
2) J. B. Friauf, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926) 1906.
3) E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf, Z. phys. Ch. 154 (1931) 47.
E. Zintl und H. Kaiser, Z. anorg. Ch. 211 (1933) 113.

II. Experimenteller Teil

Die Systeme Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium.

a) Herstellung der Legierungen.

Als Ausgangsmaterial für die Magnesium-Thallium-Legierungen wurde Thallium der „Sachtleben" A.G. für Bergbau und chemische Industrie benutzt, für die Gallium-Legierungen verwendete man Gallium der „Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall", das einen Reinheitsgrad von 99,9 Prozent besitzt. Das Magnesium stammte von E. Merck, Darmstadt. Es war 99,7 prozentig und enthielt als Verunreinigungen Oxyd, Aluminium und Eisen.

Magnesium-Thallium.

Entsprechend der atomprozentischen Zusammensetzung wurden die Komponenten roh eingewogen. Die Schmelzen führte man in zylindrischen Eisentiegeln von 15 mm Durchmesser, 80 mm Höhe und 1 mm Wandstärke aus, die mit gut passenden Eisenstopfen versehen waren. Vorher reinigte man die Eisentiegel von der oberflächlichen Oxydschicht mit konz. Salzsäure und trocknete sie im Trockenkasten bei 150°. Nach dem Einbringen der Metallproben wurden die Tiegel sorgfältig mit den Eisenstopfen verschlossen und gasdicht zugeschweißt. Um eine unnötige Erhitzung der Metallproben beim Zuschweißen zu vermeiden, wurden die Tiegel bis zur halben Höhe in feuchtem Sand eingebettet. Nach dem Zuschweißen erhitzte man im elektrischen Ofen 50° über die Schmelztemperatur des Magnesiums, da der Schmelzpunkt des Magnesiums die höchste Temperatur in der Liquiduskurve des Schmelzdiagramms des Systems darstellt[1]). Jetzt schüttelte man die Schmelze gut durch und ließ im Verlauf von 3—4 Stunden bis zu der Temperatur, bei der die Legierungen getempert werden sollten, erkalten. Das Tempern der Legierungen erfolgte jeweils bei Temperaturen, die ungefähr 100° unter der Solidustemperatur der betreffenden Legierung lagen, und dauerte gewöhnlich 35 Stunden, bei dem Präparat mit 31,85 Atomprozent Thallium 92 Stunden. Das Tempern war not-

[1]) E. Grube und J. Hille, Z. Elektrochem. 40 (1934) 101.

wendig, weil die Verbindungen des Systems zum Teil in peritektischer Reaktion entstehen und nach den Erfahrungen von Grube und Hille[1]) diese Umsetzungen nur langsam und zögernd ablaufen. Im allgemeinen wurde eine Gesamtmenge von 15 g Legierung erschmolzen. Da ein starker Magnesiumabbrand vermutet wurde, wendete man zuerst einen Überschuß von 5 Gewichtsprozent Magnesium an. Der Verlust durch Abbrand hielt sich indessen innerhalb der Fehlergrenzen der Einwage. Es wurden deswegen bei den nächsten Legierungen stoechiometrische Einwagen gemacht. Auf diese Weise stellte man Legierungen mit 8.71, 20, 31.85, 36.88 und 80 Atomprozent Thallium her. Die übrigen zur Bearbeitung des Systems erforderlichen Präparate wurden von Herrn Prof. Dr. G. Grube, Stuttgart, überlassen.

Magnesium-Gallium.

Da nur beschränkte Mengen von Gallium zur Verfügung standen, mußte bei der Herstellung der Magnesium-Gallium-Legierungen eine verfeinerte Methode der Darstellung angewendet werden. Die Schmelzen wurden in einem Supremaxrohr gemacht. Am oberen Ende des ungefähr 30 cm langen Glasrohres von 12 mm Durchmesser befindet sich ein Schliff mit einer Schliffkappe, unterhalb der Schliffkappe ein Ansatzrohr, das einen Hochvakuumhahn und einen Schliffkern zum Anschluß an die Hochvakuumleitung trägt. Als Schmelzgefäß dienten kleine Eisentiegel von 20 mm Höhe, 10 mm Durchmesser und 0,5 mm Wandstärke, die mit konz. Salzsäure ausgeätzt, mit destill. Wasser ausgewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurden. Argon, für diese Zwecke in besonderer Weise gereinigt, wurde als Schutzgas benutzt: Man leitete das Argon durch Chromchlorür und Lauge, trocknete es mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd und schickte es zuletzt zur Entfernung von Stickstoff durch ein mit einem Gemisch von Magnesium und Calcium gefülltes, auf etwa 400° erhitztes Eisenrohr. Vor der Schmelze wurde das Supremaxrohr mit dem Eisentiegel zwei Stunden lang an der Quecksilberpumpe hoch evakuiert und bei 750° ausgeheizt, um insbesondere den Tiegel zu entgasen. Darauf leitete man Argon in das Schmelzrohr, zog im Argonstrom den Eisentiegel herauf und füllte die genau abgewogenen Anteile der beiden Metalle in den Tiegel. Zur Trocknung und Entgasung der eingebrachten Metallproben wurde jetzt erneut abgepumpt. Die Legierungen wurden bei einer Temperatur von ca. 650° unter Argon erschmolzen. Den Schmelzvorgang im Vakuum auszuführen hatte sich nicht bewährt, da eine erhebliche Verflüchtigung des Magnesiums eintrat. Die Schmelze wurde durch vorsichtiges Schütteln des Schmelzrohres gut durchgemischt. Im Verlauf von einigen Stunden ließ man dann im elektrischen Ofen erkalten. Die Reguli konnten

1) G. Grube und J. Hille, Zeitschr. f. Elektrochem. 40 (1934) 101.

meistens durch Klopfen leicht aus dem Eisentiegel herausgeholt werden. Es gelang auf diese Weise, die beiden Metalle ohne merkliche Verluste durch Verflüchtigung und Oxydation zu vereinigen. Folgende Magnesium-Gallium-Legierungen wurden in Mengen von 0.5 g hergestellt: 10, 20, 25, 28.57, 30, 31.50, 33.33, 35, 37.50, 40, 45, 50, 60 und 75 Atomprozent Gallium.

b) Eigenschaften der Legierungen.

Die Luftempfindlichkeit der Magnesium-Thallium-Legierungen steigt mit wachsendem Thalliumgehalt. Während das Präparat mit 8.71 Atomprozent Thallium auch bei monatelangem Liegen an der Luft nicht merklich oxydiert wird, sind alle anderen Legierungen mit höherem Thalliumgehalt luftempfindlich. Die Legierung mit 80 Atomprozent Thallium, die dasselbe Aussehen wie metallisches Thallium zeigt, wird augenblicklich unter Erscheinen von Anlauffarben oxydiert. Auch die anderen Eigenschaften, wie Härte und Neigung zur Ausbildung grobkristalliner Struktur, sind weitgehend vom Prozentgehalt an Thallium abhängig. Die Legierungen mit 28.57 und 30 Atomprozent sind sehr gut kristallisiert. Sie sind hart und spröde und zerspringen ohne Deformation unter dem Hammer. Das ist schon nicht mehr so ausgeprägt der Fall bei dem Präparat mit 31.85 Atomprozent Thallium. Bei den anderen Präparaten mit mehr Thallium tritt eine besondere Zähigkeit und Weichheit in Erscheinung, die sich beim Abfräsen der Legierungen störend bemerkbar machten. Die Fräser mußten sehr oft gewechselt werden, da sie durch Verschmieren schnell unbrauchbar wurden. Alle Magnesium-Thallium-Legierungen haben im nichtoxydierten Zustand ein glänzendes, eisenfarbenes Aussehen.

Auch die Magnesium-Gallium-Legierungen sind an der Luft nicht beständig, allerdings ist hier die Unbeständigkeit der Proben nicht so augenscheinlich wie bei denen des anderen Systems. Die an Gallium reichen Legierungen verändern sich an der Luft nach Tagen, bei den niederprozentigen bemerkte man erst nach wochenlangem Liegen eine Oxydation. Einige der Legierungen fallen durch Härte, Sprödigkeit und gutes Kristallisationsvermögen auf. Beim Zerschlagen der Reguli beobachtete man muscheligen Bruch und Ausbildung kleiner Kristalle in den Höhlungen, die beim Schmelzen in dem Regulus entstanden waren. Die Herstellung der Pulverpräparate gestaltete sich hier nicht einfach, da es infolge des Abspringens von größeren Kristallsplittern beim Abfräsen schwierig war, ein Pulver von genügender Feinheit zu bekommen. Es sind hier die Legierungen mit 28.57, 30, 31, 33.33, 45 und 50 Atomprozent Gallium anzuführen. Die Legierungen mit 60 und 75 Atomprozent Gallium sind im Verhältnis zu den anderen ausgesprochen weich. Das 60-atomprozentige Präparat zeigt noch das eisenweiße, hellglänzende und einheitliche Aussehen wie alle anderen Legierungen. Die

Substanz mit 75 Atomprozent sieht stumpf bleigrau aus. Sie scheint auch uneinheitlich zu sein, denn dunklere Gefügebestandteile sind in der grauen Grundfläche sichtbar. Beim Abfräsen bemerkt man, daß diese Legierung sehr weich ist.

c) Analysen.

Es wurden lediglich Analysen der Magnesium-Thallium-Legierungen ausgeführt, da das beschriebene Herstellungsverfahren für die Legierungen des anderen Systems hinreichend Gewähr für die angegebene Zusammensetzung bietet. Die Proben wurden unter Stickstoff blank gefräst. Der Stickstoff war durch Hindurchleiten durch Chromchlorür, Lauge, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gereinigt worden.

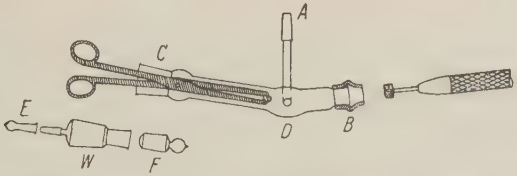

Fig. 1: Vorbereitung der Analysenproben luftempfindlicher Legierungen.

Figur 1 zeigt die beim Blankfräsen der Legierungsstücke verwendete Einrichtung. Bei A wurde der Stickstoff eingeleitet, durch B der rotierende Fräser eingeführt und mit einer Gummimanschette abgedichtet. Die Legierungsprobe hielt man zum Abfräsen durch die Öffnung C mit einer langschenkeligen Zange. Nach dem Abfräsen in D setzte man in den Schliff bei C das beiderseits offene Wägegläschen W ein; nachdem es sich mit Stickstoff gefüllt hatte, verschloß man es äußerlich durch die Schliffkappe E. Jetzt wurde der Fräser bei B entfernt, und man beförderte mit einem hier eingeführten Glasstab die blanke Probe nach W. Auf dem gleichen Wege verschloß man das Wägeglas mit dem Stopfen F. Die Schliffe wurden nicht gefettet.

Die Proben wurden in heißer Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von 5prozentiger Salzsäure das Thallium mit Kaliumbromat unter Verwendung von Methylorange in der Wärme titriert[1]). Es wurden die selbst hergestellten und einige der von Prof. Dr. G. Grube überlassenen Legierungen analysiert. Die Tabellen 1 und 2 geben die Resultate wieder.

Tabelle 1:

Zusammensetzung nach Einwage	Zusammensetzung nach Analyse
9.13 Atomprozent Thallium	8.71 Atomprozent Thallium
33.40 Atomprozent Thallium	31.85 Atomprozent Thallium
40.00 Atomprozent Thallium	36.88 Atomprozent Thallium

1) E. Zintl und G. Rienäcker, Z. anorg. Ch. 153 (1926) 276.

Die Abweichungen in der Zusammensetzung der erschmolzenen Legierungen von den eingewogenen Mengen muß auf Ungenauigkeiten der Einwage und auf Verluste durch Abbrand beim Zusammenschmelzen der Komponenten zurückgeführt werden.

Tabelle 2:

Zusammensetzung der von Prof. Grube überlassenen Legierungen nach

Einwage	Analyse
33.33 Atomprozent Thallium	33.59 Atomprozent Thallium
40.00 Atomprozent Thallium	40.27 Atomprozent Thallium
50.00 Atomprozent Thallium	49.36 Atomprozent Thallium

Hier stimmt die aus der Einwage berechnete Zusammensetzung gut mit den analytisch gefundenen Werten überein. Die Ursache für diese Übereinstimmung dürfte in der sorgfältigen Einwage verhältnismäßig großer Mengen (50 g) zu suchen sein, sodaß der Fehler bei der Einwage und durch Abbrand nicht ins Gewicht fällt[1]). Auf Grund dieser Ergebnisse wurde auf Analysen der anderen bei der Untersuchung des Systems verwendeten Legierungen verzichtet.

d) Dichtebestimmungen.

An folgenden Substanzen wurden Dichtemessungen ausgeführt: An den Magnesium-Thallium-Legierungen mit 28.57, 30 und 33.59 Atomprozent Thallium und an den Magnesium-Gallium-Legierungen mit 28.57 und 33.00 Atomprozent Gallium. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 3a und 3b.

Die Dichte wurde bei 28° pyknometrisch bestimmt unter Verwendung von Xylol als Pyknometerflüssigkeit. Die Proben wurden in der oben beschriebenen Apparatur (II c) blankgefräst und in das mit Stickstoff gefüllte Pyknometer eingebracht. Nach dem Füllen mit Xylol wurde das offene Pyknometer einige Minuten unter Vakuum gesetzt, um Gasblasen am Metall zu entfernen.

Tabelle 3a:

Dichte (28°) einer Magnesium-Thallium-Legierung mit

Atomprozent Thallium	Dichte des Xylols	Gewicht des Pyknometers in g	Volumen des Pyknom. in ccm	Gewicht der Legierungs-Probe in g	Gewicht von Pyknometer u. Legier.-Probe u. Xylol in g	Dichte d
28.57	0.8528	15.2072	6.5993	12.8338	31.6498	5.420
30.00	0.8528	15.2067	6.5993	15.1189	33.6270	5.542
33.59	0.8528	15.2071	6.5993	11.8254	30.9269	5.817

[1]) G. Grube und J. Hille, Z. Elektrochem. 40 (1934) 101.

Tabelle 3b:

Dichte (28°) einer Magnesium-Gallium-Legierung mit

Atom-prozent Gallium	Dichte des Xylols	Gewicht des Pyknometers in g	Volumen des Pyknom. in ccm	Gewicht der Legierungs-Probe in g	Gewicht von Pyknometer u. Legier.-Probe u. Xylol in g	Dichte d
28.57	0.8513	8.2175	2.0650	1.2815	10.8950	3.015
33.33	0.8520	8.2175	2.0650	1.8521	11.3366	3.205

e) Herstellung der Pulverpräparate.

Die Herstellung der Pulverpräparate zur Gewinnung von Debye-Scherrer-Diagrammen erfolgte unter gereinigtem Stickstoff nach der Methode von E. Zintl, A. Harder und S. Neumayr[1]). Zur Beseitigung der beim Abfräsen auftretenden Gitterstörungen wurden die Pulver im vorher sorgfältig evakuierten und ausgeheiztenTemperrohr bei ungefähr 250—300° im Hochvakuum 10—15 Stunden lang erhitzt. Ein versuchsweise eingeführtes längeres Tempern bei den Legierungen, die nach der üblichen Temperzeit noch geringe Verbreiterung der Debye-Linien zeigten, hatte keinen Erfolg. Bei der Legierung mit 80 Atomprozent Thallium wurde mit Rücksicht auf den niederen Schmelzpunkt[2]) und auf ihre große Empfindlichkeit bei höheren Temperaturen auf das Tempern verzichtet. Das Pulverpräparat wurde längere Zeit bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Die so vorbereiteten Präparate wurden in der üblichen Weise[3]) in 0.5 mm weite Mark-Röhrchen abgefüllt und in einer Debye-Kamera zentriert.

Die Pulveraufnahmen wurden sämtlich an einer Müller-Kreuz-Fokus-Röhre mit Kupfer-Antikathode und 35 MA Röhrenstrom gemacht. Die Belichtungszeiten betrugen dabei für einen Kameradurchmesser von 114.6 mm 30—35 Stunden. Die Kupfer-Kβ-Strahlung wurde durch eine Nickelfolie ausgefiltert. Zur Eichung der Debye-Scherrer-Kameras diente Atomgewichtssilber, das Herrn Prof. Dr. Hönigschmidt, München, zu verdanken ist.

f) Röntgenographische Untersuchungen der Systeme.

α) Ergebnis der Röntgenanalyse.

System Magnesium-Thallium.

Um eine Übersicht über das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung zu geben, wurde eine graphische Darstellung gewählt (Abb. 1).

---

1) E. Zintl, A. Harder und S. Neumayr, Z. phys. Ch. A 154 (1931) 92.
2) G. Grube und J. Hille, Z. Elektrochem. 40 (1934) 106.
3) E. Zintl, A. Harder und S. Neumayr, Z. phys. Ch. A 154 (1931) 92.

In der graphischen Aufzeichnung des Systems (s. Abb. 1) wurden auf der Horizontalen die gefundenen ϑ-Werte der Röntgeninterferenzen aufgetragen, wobei die Höhe der einzelnen senkrechten Geraden der geschätzten Intensität entspricht.

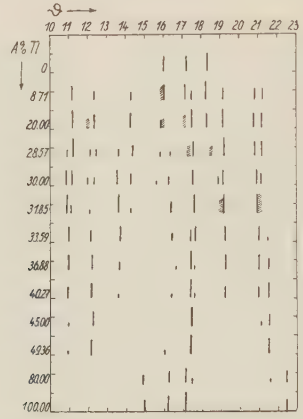

Abb. 1.

α-Phase[1]): Magnesium hat ein Gitter mit hexagonial dichtester Kugelpackung mit den Achsen a = 3.203 Å und c = 5.196 Å und einem dem idealen Wert nahekommenden Achsenverhältnis c/a = 1.622[2]). Bei einer Legierung mit 8.71 Atomprozent Thallium treten nicht allein Linien der α-Phase (feste Lösung von Thallium in Magnesium) auf, sondern bereits solche einer neuen Phase. Die Löslichkeit des Thalliums in Magnesium liegt also unterhalb dieser Konzentration. Dieser Befund stimmt überein mit der Feststellung von Grube und Hille[3]), nach der die Grenzkonzentration für das Gebiet der magnesiumreichen Mischkristalle (α-Phase) bei einer Temperatur von 40° 8 Atomprozent Thallium beträgt. Infolge der Auflösung des Thalliums tritt eine Aufweitung des Magnesiumgitters ein. Für die Gitterkonstanten der an Thallium gesättigten α-Phase (Legierung mit 8.71 Atomprozent Thallium) wurden folgende Werte gefunden: a = 3.212 Å, c = 5.260 Å (s. Tab. 4). Diese Gitteraufweitung ist verständlich, da der Atomradius des Thalliums größer als der des Magnesiums ist: $r_{Mg} = 1.62$ Å und $r_{Tl} = 1.99$ Å.

β-Phase: Die Interferenzen der neu auftretenden β-Phase erscheinen mit der größten Intensität[4]) auf der Pulveraufnahme einer Legierung mit 28.57 Atomprozent Thallium. Der Homogenitätsbereich dieser Phase liegt also im Gebiet um 28 Atomprozent Thal-

[1]) Bezeichnung der Phasen nach steigendem Thallium-Gehalt mit griechischen Buchstaben.

[2]) A. Runquist, H. Arnfelt und A. Westgren, Z. anorg. Ch. 175 (1928) 43.

[3]) G. Grube und J. Hille, Z. Elektrochem. 40 (1934) 101.

[4]) In der Tabelle 1 und den folgenden Tabellen von Pulver- und Drehkristallaufnahmen wird die Linienschwärzung mit J bezeichnet.

lium. Die Debye-Aufnahme dieses Gebietes müßte die Interferenzen der β-Phase rein zeigen. Tatsächlich aber beobachtete man einige Fremdlinien, die jedoch sämtlich durch Zuordnung zum Magnesium-Mischkristallgebiet oder zur γ-Phase, die später auftritt, erklärt wurden. Aus dem röntgenographischen Befund geht also hervor, daß 1. um 28 Atomprozent Thallium ein neues Homogenitätsgebiet (β-Phase) besteht, 2. noch Restbestandteile der α-Phase und Anteile der γ-Phase in der Legierung mit 28.57 Atomprozent Thallium enthalten sind. Die zweite Beobachtung findet nach Grube und Hille darin ihre Aufklärung, daß die Bildung der β-Phase aus der Schmelze nur unvollständig verläuft. Die Homogenisierung, die durch lang anhaltendes Tempern erreicht werden sollte, ist innerhalb der praktisch anwendbaren Temperzeiten durchaus nicht vollkommen.

Tabelle 4:
Pulverdiagramm einer Mg-Tl-Legierung mit 8.71 Atomprozent Tl. Filmdurchmesser 114.6 mm. Kupfer-Strahlung mit Nickel-Filter. Stäbchendicke 0.8 mm.

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	Phase
1	11° 7'		st			β
2	12° 19'		s—m			β
3	14° 16'		s			β
4	16° 1'	100	m—st	0.0761	0.0765	α
5	17° 6'	002	m—st	0.0847	0.0856	α
6	17° 28'		s			β
7	18° 13'	101	sst	0.0977	0.0979	α
8	19° 7'		m			β
9	20° 46'		m			β
10	21° 9'		m			β
11	22° 55'		s			β
12	23° 49'	102	m—st	0.1631	0.1621	α

$$\sin^2\vartheta = 0.0765\ (h^2+h.k+k^2)+0.0214 \cdot l^2;\ \mathrm{CuK}\alpha = 1.539\ \text{Å}$$
$$a = 3.212\ \text{Å};\ c = 5.260\ \text{Å}.$$

Das Ergebnis der Röntgenanalyse steht im Einklang mit dem von G. Grube und J. Hille[1]) aufgestellten Zustandsdiagramm. Diese Autoren erteilen der β-Phase auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen und der Daten der thermischen Analyse die Formel Mg_5Tl_2, die einem Gehalt von 28.57 Atomprozent Thallium entspricht.

γ-Phase: Bei weiterem Thalliumzusatz treten, wie die Debye-Aufnahmen der Legierungen mit 30, 31.88 und 33.59 Atomprozent (s. Abb. 1) zeigen, die Linien der β-Phase immer mehr zurück,

1) G. Grube und J. Hille, Z. Elektrochem. 40 (1934) 101.

während sich die Interferenzen der γ-Phase verstärken. Das Diagramm einer Legierung mit 33.59 Atomprozent Thallium zeigt mit zwei Ausnahmen die Linien der γ-Phase allein. Die Existenz einer Phase mit wahrscheinlich 33.33 Atomprozent Thallium entsprechend der Formel Mg_2Tl ist hiermit röntgenographisch bewiesen.

Die zwei nicht zugehörigen schwachen Reflexe wurden identifiziert als Überreste der zwei stärksten Interferenzen der später sich zeigenden δ-Phase. Das Auftreten dieser beiden δ-Linien ist nicht überraschend, da die untersuchte Legierung nicht genau 33.33 Atomprozent Thallium, sondern mehr Thallium enthielt.

Die röntgenographisch nachgewiesene γ-Phase ist im Zustandsdiagramm ebenfalls beobachtet. Aus ihren Ergebnissen schließen Grube und Hille in Übereinstimmung mit dem vorliegenden Röntgenbefund für die γ-Phase auf eine Formel Mg_2Tl. Vielleicht gibt auch die Angabe von Grube und Hille, daß die peritektische Bildung der γ-Phase nicht vollständig stattfindet, eine andere Möglichkeit der Erklärung für das Erscheinen der zwei schwachen Fremdinterferenzen im Diagramm der γ-Phase.

δ-Phase: Den ersten Hinweis auf die Existenz eines weiteren Homogenitätsgebietes im thalliumreicheren Bereich gaben die fremden Interferenzen in dem Diagramm der γ-Phase. Wie die Röntgenanalyse zeigt, ist die neue δ-Phase homogen bei einer Zusammensetzung von 50 Atomprozent Thallium. Dieser Befund liefert eine Bestätigung für diese von Zintl und Brauer schon früher aufgefundene und strukturell geklärte Phase. Sie wurde als die Verbindung MgTl mit β-Messingstruktur erkannt.

Das Auftreten der δ-Phase steht in Übereinstimmung mit den Aussagen von Grube und Hille. Mit Hilfe der thermischen Analyse, von dilatometrischen Messungen und Leitfähigkeitsmessungen kommen die genannten Autoren zu demselben Ergebnis.

Pulveraufnahmen von Legierungen mit 36.88, 40.27 und 45 Atomprozent Thallium liefern den Beweis, daß in dem Zwischenbereich andere homogene Gebiete nicht anzutreffen sind. Wie aus der graphischen Darstellung der Röntgenanalyse eindeutig zu erkennen ist, sind die Interferenzen der genannten Legierungen ausnahmslos der γ- bzw. der δ-Phase zuzuschreiben.

ε-Phase: Dem von Grube und Hille aufgestellten Zustandsdiagramm entsprechend ist auf der thalliumreichen Seite röntgenographisch lediglich die Phase der thalliumreichen Mischkristalle festgestellt worden. Die Röntgenanalyse gestattet die Aussage, daß die Grenzkonzentration der thalliumreichen Mischkristalle bei Zimmertemperatur unterhalb 20 Atomprozent Magnesium liegt. Das Röntgendiagramm einer Legierung mit 80 Atomprozent Thallium zeigt nämlich neben den Interferenzen des Thalliums einige der starken Linien der MgTl-Phase.

Im System Magnesium-Thallium sind also röntgenographisch drei intermediäre Phasen nachgewiesen worden, deren Homogenitätsgebiete bei 28, 33 und 50 Atomprozent Thallium liegen.

System Magnesium-Gallium.

α-Phase: Die Löslichkeit des Galliums in Magnesium ist ebenso gering wie die des Thalliums. Das Röntgendiagramm eines Präparates mit 10 Atomprozent Gallium (s. Abb. 2) zeigt neben den Interferenzen des Magnesiumsgitters Linien, die von einer intermediären Phase herrühren: Magnesium kann also nur weniger als 10 Atomprozent Gallium als Mischkristalle aufnehmen.

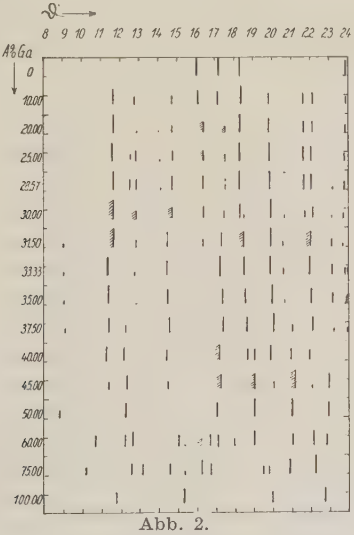

Abb. 2.

β-Phase: Die Linien der α-Phase, die in der Aufnahme der 10 atomprozentigen Legierung auftreten, nehmen bei steigendem Zusatz von Gallium an Stärke immer mehr ab, während die Reflexe der neuen Phase in den Vordergrund treten (vgl. Abb. 2). Das Maximum der Intensität erreichen die für die β-Phase charakteristischen Interferenzen auf dem Debye-Film einer Legierung mit 28.57 Atomprozent Gallium, was darauf hindeutet, daß diese Phase bei einer Zusammensetzung von ungefähr 28 Atomprozent homogen ist. Wie aus der graphischen Aufzeichnung der Röntgenergebnisse (Abb. 2) hervorgeht, erschwert das Aufeinandertreffen mehrerer Interferenzen der α- und γ-Phase mit einigen des hier vorliegenden Homogenitätsgebietes das sichere Abschätzen der Intensitäten innerhalb dieses Diagrammes.

γ-Phase: Die Röntgenuntersuchung zeigt, daß die neue γ-Phase eine Zusammensetzung von ungefähr 33 Atomprozent Gallium hat.

Auf der Aufnahme einer Legierung mit 33.33 Atomprozent Gallium konnte man die Interferenzen der γ-Phase ohne Fremdlinien beobachten.

Die graphische Darstellung der röntgenanalytischen Ergebnisse (Abb. 2) lieferte den Beleg für das Homogenitätsgebiet dieser Phase. Schon bei der Röntgenaufnahme der Legierung mit 31.50 Atomprozent treten die dem γ-Gebiet zugehörigen Interferenzen in Erscheinung. Im Gebiet der Präparate mit mehr Gallium erstreckt sich, wie aus den Röntgenaufnahmen der Legierungen mit 35 und 37.50 Atomprozent Gallium sich ergibt, der Homogenitätsbereich der γ-Phase höchstens bis zu 37 Atomprozent. Das Diagramm der Legierung mit 35 Atomprozent Gallium weist die Interferenzen noch ohne Fremdlinien auf. Auf der Aufnahme der Legierung mit 37.50 Atomprozent treten neben den bekannten neue Reflexe auf, die auf eine weitere intermediäre Phase (δ-Phase) hinweisen. Das Homogenitätsgebiet der γ-Phase muß also zwischen ungefähr 31 und 37 Atomprozent Gallium liegen.

δ-Phase: Auf dem Debye-Film der Legierung mit 40 Atomprozent Gallium sind in Begleitung der Interferenzen der γ-Phase solche einer neuen Phase zu erkennen (s. Abb. 2). Dies ist ebenso der Fall bei dem Röntgendiagramm der 45atomprozentigen Legierung, nur fallen hier die schwachen und mittleren Reflexe der γ-Phase vollständig aus, während nur noch die starken γ-Linien ihren Platz neben den charakteristischen Interferenzen der δ-Phase behaupten. Auf der Aufnahme einer Legierung mit 50 Atomprozent Gallium befinden sich nur noch die der δ-Phase zugehörigen Reflexe. Der Film der Legierung mit 60 Atomprozent zeigt abermals völlig neue Interferenzen. Es ist damit bewiesen, daß die δ-Phase bei einer Zusammensetzung um 50 Atomprozent Gallium homogen ist.

Das System Magnesium-Gallium ist über 50 Atomprozent Gallium hinaus nicht genau untersucht worden. Die zwei Aufnahmen der Legierungen von 60 und 75 Atomprozent Gallium weisen zum Teil ganz neue Linien auf. Wie das Diagramm der Röntgenanalyse (Abb. 2) zeigt, muß man im Bereich von 50—100 Atomprozent Gallium noch mindestens eine Phase annehmen.

Im System Magnesium-Gallium treten also nach dem Röntgenbefund mindestens vier intermediäre Phasen auf, und zwar lassen sich Homogenitätsgebiete nachweisen bei etwa 28, 33 und 50 Atomprozent Gallium.

β) Struktur der Verbindungen Mg_2Tl und Mg_2Ga.

Bestimmung des Elementarkörpers.

Die zwei interessantesten Phasen der beiden Systeme sind die zwei γ-Phasen, Phasen, die jeweils 33.33 Atomprozent des schwereren Metalls enthalten. Es gelang, bei beiden γ-Phasen die Indizierung durchzuführen.

Mit Hilfe der Hullschen Kurven wurde die γ-Phase des Systems Magnesium-Thallium hexagonal bei einem Achsenverhältnis $c/a = 0.46$ beziffert. Das Röntgendiagramm der γ-Phase des anderen Systems konnte bei einem Achsenverhältnis $c/a = 0.88$ auf den Hullschen Kurven ebenfalls hexagonal indiziert werden.

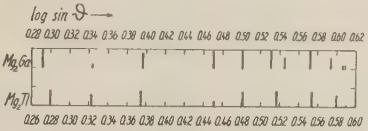

Abb. 3.

Der graphische Vergleich der log sin ϑ-Werte für die Interferenzen der beiden Phasen (s. Abb. 3) zeigt, daß den Mg_2Tl-Linien analoge Interferenzen auch bei der γ-Phase des Systems Magnesium-Gallium auftreten, daß aber die Debye-Aufnahme von Mg_2Ga einige schwache Reflexe aufweist, die auf dem Mg_2Tl-Film nicht beobachtet wurden. Nun ist das Streuvermögen der Magnesiumatome im Mg_2Tl sehr gering im Verhältnis zu dem der Thalliumatome. Dagegen ist das Streuvermögen der beiden Aromsorten im Mg_2Ga nicht so stark verschieden.

Die einfachste Erklärung für die oben beobachtete Erscheinung wird darin zu suchen sein, daß beide γ-Phasen die gleiche Struktur haben, daß aber Linien, die bei Mg_2Ga schwach erscheinen, unter Umständen bei Mg_2Tl nicht beobachtet werden, weil in diesem Falle die Magnesiumatome nur einen sehr geringen Beitrag zur Gesamtintensität liefern. Im Fall Mg_2Tl werden also praktisch die Thalliumatome allein die Intensität bestimmen, beim Mg_2Ga werden auch die Magnesiumatome einen Intensitätsbeitrag zu liefern vermögen. Daher werden im letzten Fall schwache Linien, die auf dem Diagramm von Mg_2Tl nicht mehr registriert werden konnten, beobachtet werden. Dem Röntgendiagramm beider Phasen muß daher eine Indizierung bei einem Achsenverhältnis $c/a = 0.88$ zu Grunde gelegt werden, wie sie für die Verbindung Mg_2Ga gefunden wurde.

Die röntgenographische Untersuchung führt demnach zu folgendem Ergebnis: Die γ-Phase des Systems Magnesium-Thallium hat ein Gitter mit hexagonaler Symmetrie und läßt sich mit Hilfe der Hullschen Kurven bei einem Achsenverhältnis $c/a = 0.90$ indizieren, wobei mehrere Auslöschungen auftreten. Es ergeben sich für die hexagonalen Achsen die Werte $a = 8.105$ Å, $c = 7.337$ Å und für das Verhältnis $c/a = 0.905$ (s. Tab. 5). Die Dichte der γ-Phase, d. h. der 33.59 Atomprozent Thallium enthaltenden Legierung wurde zu $d = 5.817$ gefunden (s. II. d). Daraus berechnet sich unter Zuhilfenahme der Gitterkonstanten a und c die Atomzahl n des hexagonalen Elementarkörpers nach der Beziehung:

$$n = \frac{\frac{a^3}{2}\sqrt{3} \cdot c \cdot d}{A \cdot 1.650}$$

Für das mittlere Atomgewicht A wurde ein Wert eingesetzt, der dem Gehalt von 33.59 Atomprozent Thallium entspricht:

$$A = \frac{33.59 \cdot 204.39 + 66.41 \cdot 24.32}{100} = 84.81$$

$1.650 \cdot 10^{-24}$ g ist das absolute Gewicht eines Sechzehntel Sauerstoffatoms. Darnach enthält die Elementarzelle der γ-Phase 17.4 Atome.

Die Zusammensetzung der γ-Phase von 33 Atomprozent führte zur Annahme der Formel Mg_2Tl für die γ-Phase. Diese Formel fordert eine durch 3 teilbare Zahl von Atomen im Elementarkörper. Die richtige Atomzahl des Elementarkörpers muß also 18 sein. Die Abweichung des experimentell ermittelten Wertes 17.4 von der Zahl 18 rührt zweifellos von der Ungenauigkeit der Dichtemessung her. Daß die Dichtemessung an der 33.59 Atomprozent Thallium enthaltenden Legierung nicht genau die Dichte der γ-Phase ergab, ist unter Berücksichtigung des röntgenographischen Befundes (s. II f α) durchaus verständlich.

Für die Gitterkonstanten der γ-Phase des Systems Magnesium-Gallium, die bei einem Achsenverhältnis $c/a = 0.88$ ebenfalls hexagonal indiziert werden konnte (Tab. 6) erhielt man folgende Daten: $a = 7.845$ Å, $c = 6.944$ Å und ein Achsenverhältnis $c/a = 0.885$. Die Anzahl der Atome im hexagonalen Elementarkörper wurde auf Grund der gefundenen Dichte $d = 3.205$ (s. II d) und des mittleren Atomgewichts $A = 39.45$ zu 18.2 bestimmt. Die Zelle enthält also 18 Atome und da das Homogenitätsgebiet um 33 Atomprozent liegt, setzen sich diese 18 Atome aus 12 Magnesiumatomen und 6 Galliumatomen zusammen. Die Formel der Verbindung lautet also Mg_2Ga.

Die auf Grund der Pulveraufnahmen vermutete Strukturanalogie von Mg_2Tl und Mg_2Ga wird daher durch die Gleichheit der Atomzahl in der Elementarzelle bestens gestützt.

Tabelle 5:

Pulverdiagramm einer Mg-Tl-Legierung mit 33.59 Atomprozent Tl.
Filmdurchmesser 114,6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter.
Stäbchendicke 0.5 mm.

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	Bemerkungen
1	10° 59'	110	st—sst	0.0363	0.0361	
2	12° 9'	002	s—m	0.0443	0.0440	$MgTl^1$):100 ($\vartheta = 12°\ 9'$)
3	13° 42'	102	st	0.0561	0.0560	
4	16° 25'	112	s	0.0799	0.0801	
5	17° 25'		s—m			MgTl :110 ($\vartheta = 17°\ 23'$)

1) Indices s. bei E. Zintl und G. Brauer, Z. phys. Ch. B 20 (1933) 245.

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	Bemerkungen
6	17° 39'	202	st—m	0.0919	0.0921	
7	19° 12'	300	st—m	0.1082	0.1082	
8	21°	212	st	0.1284	0.1281	
9	21° 25'		ss			MgTl :111 ($\vartheta = 21° 29'$)
10	22° 21'	220	m	0.1446	0.1442	
11	22° 54'	302	ss	0.1514	0.1522	
12	24° 44'	004	s	0.1751	0.1760	
13	24° 54'		s—ss			MgTl :200 ($\vartheta = 24° 59'$)
14	25° 39'	222	ss	0.1874	0.1882	
15	26° 34'	312	m	0.2000	0.2002	
16	27° 25'	114	m	0.2120	0.2121	
17	28° 17'	204	s—m	0.2245	0.2241	MgTl :210 ($\vartheta = 28° 11'$)
18	29° 7'	402	s(+)	0.2368	0.2363	

$\sin^2\vartheta = 0.01202\,(h^2+hk+k^2)+0.01100\cdot l^2$; $CuK_\alpha = 1.539$ Å

$a = 8.105$ Å; $c = 7.337$ Å; $c/a = 0.905$.

Tabelle 6:

Pulverdiagramm einer Mg-Ga-Legierung mit 33.33 Atomprozent Ga.
Filmdurchmesser 114.6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter.
Stäbchendicke 0.4 mm.

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
1	9° 3'	101	ss	0.0247	0.0251
2	11° 18'	110	sst	0.0384	0.0385
3	12° 45'	002	ss	0.0487	0.0491
4	14° 26'	102	st	0.0621	0.0620
5	17° 12'	112	st—sst	0.0874	0.0876
6	18° 29'	202	sst	0.1005	0.1004
7	19° 51'	300	sst	0.1153	0.1155
8	20° 32'	103	s—m	0.1230	0.1234
9	21° 54'	122	st—sst	0.1391	0.1389
10	23° 6'	220	m	0.1539	0.1540
11	23° 47'	203	s	0.1626	0.1618
12	24°	302	s	0.1654	0.1646
13	26° 24'	004	m	0.1917	0.1965
14	26° 45'	222	m	0.2026	0.2031

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
15	27° 47'	312	m	0.2173	0.2159
16	28° 59'	114	s	0.2348	0.2350
17	29° 42'	320	sss	0.2455	0.2438
18	30° 26'	402	sss	0.2566	0.2544
		321		0.2566	0.2561
19	31° 18'	410	m—s	0.2699	0.2694
20	31° 47'	313	s	0.2774	0.2773
21	32° 18'	214	sss	0.2855	0.2863
22	32° 50'	322	m—st	0.2940	0.2929
23	33° 24'	005	sss	0.3030	0.3070
24	34° 5'	403	m	0.3141	0.3158
25	34° 30'	500	s—ss	0.3208	0.3208
26	36° 6'	224	s	0.3472	0.3504
27	36° 47'	420	ss	0.3586	0.3592
28	37° 32'	421	s	0.3712	0.3715

$$\sin^2\vartheta = 0.01283\,(h^2+hk+k^2)+0.01228\cdot l^2;\ \mathrm{CuK}\alpha = 1.539\ \text{Å}$$

$$a = 7.845\ \text{Å};\ c = 6.944\ \text{Å};\ c/a = 0.885.$$

Es gelang von der Verbindung Mg_2Ga einen Einkristall zu isolieren. Da die Verbindung mit 33.33 Atomprozent Gallium verhältnismäßig unempfindlich gegenüber der Einwirkung von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit ist, war es möglich, das Aussuchen eines geeigneten Einkristalls unter dem Mikroskop ohne besondere Schutzmaßnahmen vorzunehmen. Der Einkristall wurde mit Klebwachs an einem kurzen Glasstäbchen möglichst genau mit einer Kristallkante parallel zur Stäbchenachse befestigt. Anschließend folgte die Fixierung des Glasstäbchens im Goniometerkopf und die Justierung.

Von diesem Einkristall, der die Form einer sechsseitigen Säule hatte, wurde eine Drehkristallaufnahme hergestellt (Tab. 7), wobei die Längsachse des Kristalls parallel zur Drehachse gestellt wurde. Durch Ausmessen des Filmes findet man nach der Gleichung $\mathrm{tg}\,\mu_n = \frac{e_n}{A}$ den Schichtlinienwinkel μ_n, wobei A der Radius der Kamera und e_n der Abstand der n-ten Schlichtlinie von der Nullinie (Aequator) ist. Der Abstand zwischen Aequator und erster Schichtlinie betrug 13.1 mm. Bei einem Kameraradius von 57.3 mm erhält man den Schichtlinienwinkel $\mu_1 = 12^\circ 53'$. Aus der Entfernung der 2. Schichtlinie vom Aequator $e_2 = 28.8$ mm errechnete man den Schichtlinienwinkel der 2. Schichtlinie $\mu_2 = 26^\circ 41'$. Kennt man den Schichtlinienwinkel μ_n, so ist durch die Beziehung $J = \frac{n\cdot\lambda}{\sin\mu_n}$ auch der Identitätsabstand J längs der Drehachse gegeben:

$$J_1 = \frac{\lambda}{\sin \mu_1} = 6.90 \text{ Å}$$

$$J_2 = \frac{2 \cdot \lambda}{\sin \mu_2} = 6.85 \text{ Å}$$

Der Vergleich der Identitätsperiode J mit der aus dem Pulverdiagramm der Mg_2Ga-Phase ermittelten c-Achse zeigte, daß der Identitätsabstand gleich der c-Achse ist. Es wurde demnach bei der Drehkristallaufnahme der Kristall um die c-Achse gedreht.

Tabelle 7:

Drehdiagramm von Mg_2Ga. Drehung um [001].

Filmdurchmesser 114.6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter.

Schichtlinie Nr.	Abstand vom Aequator in mm	Schichtlinienwinkel μ	c in Å
1	13.1	12° 53'	6.90
2	28.8	26° 41'	6.85

Das Drehdiagramm wurde zur Prüfung der oben durchgeführten Indizierung der Debye-Aufnahme der Verbindung Mg_2Ga herangezogen. Wenn die Bezifferung des Pulverdiagramms richtig ist, müssen auf dem Aequator alle Reflexe mit den Indices h k 0, die auf der Debye-Aufnahme beobachtet wurden, sich vorfinden. Ferner müssen auf der 1. und 2. Schichtlinie alle die auf dem Debyefilm der Mg_2Ga-Phase festgestellten Reflexe h k 1 bzw. h k 2 erscheinen.

Die Ergebnisse des Drehdiagramms stehen, wie ein Vergleich der Tabellen 8, 9 und 10 mit der Tabelle 6 zeigt, in bester Übereinstimmung mit der Auswertung der Debye-Aufnahme. Es wurden alle die auf dem Debye-Film befindlichen Interferenzen aufgefunden, und zudem treten noch einige auf dem Pulverdiagramm nicht beobachtete Reflexe auf dem Aequator, der ersten und der zweiten Schichtlinie auf. Die Existenz dieser Interferenzen findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß die Reflexe eines einzelnen Kristalls immer deutlicher in Erscheinung treten als die eines Kristallpulvers, es somit also möglich ist, daß einzelne schwache Reflexe auf der Aufnahme eines Einzelkristalls noch herauskommen, während sie auf der Pulveraufnahme zu fehlen scheinen. Tatsächlich handelt es sich bei den überzähligen Reflexen um Interferenzen mit schwacher und mittlerer Intensität.

Die Ausmessung der Reflexe auf dem Aequator lieferte für die a-Achse den Wert 7.79 Å (s. Tab. 8). Die aus der Debye-Aufnahme (Tab. 6) berechnete a-Achse ist gleich 7.845 Å. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Meßgenauigkeit einer Drehkristallaufnahme.

Die angeführten Beobachtungen bestätigen die oben gegebene Indizierung des Debye-Diagrammes der Verbindung Mg_2Ga.

Tabelle 8: Drehdiagramm von Mg_2Ga.

Drehung um [001]. Reflexe auf dem Aequator.

Filmdurchmesser 114.6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter.

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
1	11° 26'	110	st	0.039	0.039
2	17° 32'	210	m—st	0.091	0.091
3	20° 2'	300	sst	0.117	0.117
4	23° 17'	220	st	0.156	0.156
5	24° 17'	310	m—s	0.169	0.169
6	27° 14'	400	s—ss	0.209	0.208
7	29° 50'	320	s	0.248	0.247
8	31° 32'	410	st—sst	0.274	0.273
9	34° 51'	500	ss	0.327	0.326
10	36° 20'	330	st	0.351	0.352
11	37° 6'	420	s	0.364	0.365
12	39° 26'	510	m	0.404	0.404
13	43° 14'	600	m—st	0.469	0.469
14	43° 53'	430	ss	0.481	0.482
15	45° 27'	520	st	0.508	0.508
16	48° 28'	610	ss	0.560	0.560
17	52° 11'	440	m	0.624	0.625
18	52° 48'	530	s	0.638	0.638
19	55° 17'	620	s—ss	0.676	0.677
20	59° 29'	710	st—m	0.742	0.742
21	62° 50'	540	s	0.792	0.794
22	64° 51'	630	m—st	0.819	0.820

$\sin^2\vartheta = 0.01302\,(h^2+hk+k^2)$; $CuK\alpha = 1.359$ Å

$a = 7.79$ Å

Tabelle 9:

Drehdiagramm von Mg_2Ga.

Drehung um [001]. Reflexe auf der 1. Schichtlinie.

Filmdurchmesser 114.6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter.

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
1	9° 7'	101	s—m	0.025	0.025
2	14° 36'	201	m—s	0.064	0.064
3	18° 43'	211	m	0.103	0.103
4	25° 16'	311	sss	0.182	0.180
5	30° 33'	321	s—m	0.258	0.258
6	37° 47'	421	ss	0.375	0.374
7	40° 3'	511	s	0.431	0.412

$\sin^2\vartheta = 0.0129\,(h^2+hk+k^2) + 0.0124\,.\,l^2$

Tabelle 10:

Drehdiagramm von Mg_2Ga.

Drehung um [001]. Reflexe auf der 2. Schichtlinie.

Filmdurchmesser 114.6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter.

Nr.	ϑ	h k l	J	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
1	14° 36'	102	sst	0.064	0.063
2	17° 25'	112	st	0.090	0.089
3	18° 41'	202	sst	0.103	0.102
4	22° 8'	212	sst	0.142	0.141
5	24° 14'	302	s	0.169	0.167
6	27° 6'	222	m	0.207	0.206
7	28° 1'	312	st—sst	0.221	0.219
8	30° 45'	402	sss	0.261	0.258
9	33° 4'	322	m—st	0.298	0.300
10	34° 41'	412	s—m	0.324	0.323
11	37° 46'	502	st	0.375	0.375
12	39° 18'	332	ss	0.401	0.401
13	40° 3'	422	m	0.414	0.414
14	42° 17'	512	m—st	0.453	0.453
15	45° 58'	602	ss	0.517	0.518
16	46° 41'	432	ss	0.529	0.531
17	51° 8'	612	m—st	0.606	0.609

$$\sin^2\vartheta = 0.0130\,(h^2+hk+k^2) + 0.0126\,.\,l^2$$

Lokalisierung der schweren Atome im Elementarkörper.

Der Gitterbau der beiden isomorphen Verbindungen Mg_2Ga und Mg_2Tl ist nach den erhaltenen Röntgendaten offenbar ziemlich kompliziert und deshalb schwierig vollständig aufzuklären. Die Schwierigkeiten bestehen einerseits darin, daß im Elementarkörper jeweils eine ziemlich große Zahl von Atomen (18) zu lokalisieren ist, und daß andererseits die Magnesiumatome infolge ihres verhältnismäßig geringen Streuvermögens nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtintensität des Interferenzbildes liefern (Atomnummer des Magnesiums 12, des Galliums 31, des Thalliums 81). Die vorhandenen Röntgendaten liefern also keine hinreichenden Anhaltspunkte für die Lage der leichten Magnesiumatome im Gitter. Dagegen läßt sich die Lage der schweren Atome (Gallium, Thallium) mit großer Wahrscheinlichkeit angeben, wie aus der nachfolgenden Diskussion hervorgeht.

Der Beitrag der Magnesiumatome zu den Röntgenintensitäten muß am geringsten sein im Fall der Verbindung Mg_2Tl, und die

Positionen der schweren Atome werden sich daher an Hand der vorliegenden Röntgenuntersuchungen am besten aus den Linienschwärzungen des Pulverdiagrammes dieser Verbindung ermitteln lassen. Im Pulverdiagramm von Mg_2Tl fehlen alle Interferenzen h k l mit ungeradem l. Das Teilgitter der Thalliumatome muß deshalb für sich allein Auslöschungen h k l ungrad fordern.

Es ist gelungen, eine Anordnung der sechs Thalliumatome des Elementarkörpers ausfindig zu machen, die die soeben genannte Bedingung erfüllt und die außerdem die Intensitäten des Pulverdiagramms von Mg_2Tl mit befriedigender Näherung zu erklären gestattet. Es wurden zu diesem Zweck alle möglichen Anordnungen von Thalliumatomen in einigen Raumgruppen der höchstsymetrischen hexagonalen Klasse D_{6h} geprüft, und dabei ergab sich in der Raumgruppe D_{6h}^4 eine Möglichkeit zur Lokalisierung der Thalliumatome. Im folgenden wird deshalb eine Strukturdiskussion nur für die Raumgruppe D_{6h}^4 gegeben.

Nach den Mark-Rosbaudschen Strukturtabellen stehen in der Raumgruppe D_{6h}^4 für die Unterbringung von 6 Thalliumatomen folgende Lagen zur Verfügung:

(32) $000 \quad , \quad 00\frac{1}{2}$

(58) $00\frac{1}{4} \quad , \quad 00\frac{3}{4}$

97) $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4} \quad , \quad \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$

(98) $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4} \quad , \quad \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{4}$

(102 c k z) $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,\ 0\ \frac{1}{2}\ 0,\ \frac{1}{2}\ 0\ 0,\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$

(265) $00u, \quad 00\frac{1}{2}+u, \quad 00\bar{u}, \quad 00\frac{1}{2}-u$

(308 $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ u,\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{u},\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}-u,\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}+u$

(360) $uu0, \quad 0\bar{u}0, \quad \bar{u}00, \quad \bar{u}\ \bar{u}\ \frac{1}{2}, \quad 0u\frac{1}{2}\ , \quad u0\frac{1}{2}$

Die den vorstehenden Koordinatenangaben beigefügten Nummern (32, 102 c k z usw.) sind die Bezeichnungen der einzelnen Lagen in den Mark-Rosbaudschen Tabellen. Sie werden auch im folgenden zur Kennzeichnung dieser Lagen benutzt.

(102 c k z).

Da es sich nur um die Bestimmung des Teilgitters einer Atomsorte handelt und deshalb die Intensität der Röntgeninterferenzen dem Quadrat des Streuvermögens dieser Atomsorte proportional ist, so kann für Vergleichszwecke in erster Näherung das Streuver-

mögen konstant gleich 1 gesetzt werden. Sieht man außerdem von der durch den Polarisations- und Lorentzfaktor bedingten Winkelabhängigkeit der Röntgenintensitäten zunächst ab, so gilt:

$$J \sim H \cdot |S|^2$$

H ist die Flächenhäufigkeit, S der absolute Betrag des Strukturfaktors.

Für die Lage (102 c k z) berechnet sich demnach der Strukturfaktor zu

$$S = |1+\cos\pi l| \, |\cos\pi(h+k)+\cos\pi h+\cos\pi kl$$

Für den Reflex 110 wird der Strukturfaktor S gleich 2, für 200 ist S gleich 6. Da beide Reflexe die gleiche Häufigkeitszahl haben und nicht sehr verschiedenen Glanzwinkeln entsprechen, so sollte die Linie 200 erheblich stärker sein als 100. Tatsächlich ist aber das Gegenteil der Fall: 100 tritt mit starker Intensität auf, 200 wurde garnicht beobachtet. Die Anordnung (102 c k z) muß deshalb ausgeschlossen werden.

(360).

Der Strukturfaktor lautet in diesem Fall:

$$S = e^{2\pi iu(h+k)} + e^{-2\pi iuk} + e^{-2\pi iuh} + \cos\pi l \left[e^{-2\pi iu(h+k)} + e^{2\pi iuk} + e^{2\pi iuh}\right]$$

Zunächst muß gefordert werden, daß die Reflexe h k l ungrad verschwinden. Für ungrades l läßt sich der Strukturfaktor vereinfachen zu

$$S_{hkl_{ungrad}} = 2\,i \left[\sin 2\pi u\,(h+k) - \sin 2\pi uh - \sin 2\pi uk\right]$$

Dieser Ausdruck wird nur gleich 0 für $u = 0$ oder $u = \frac{1}{2}$. Mit $u = 0$ würden aber je 3 Atome der 6-zähligen Lage (360) zusammenfallen. Mit $u = \frac{1}{2}$ wird die Lage (360) identisch mit Lage (102 c k z). Die Anordnung (360) ist also auszuschließen.

(265) + (98) oder (97) oder (58) oder (32).

In der Anordnung (265) sind 4 Atome im Elementarkörper auf der c-Achse aufgereiht. Der Radius dieser Atome müßte also $\leq \frac{c}{8} = \frac{7.34}{8} = 0.92$ Å sein. Thallium hat aber einen Atomradius, der nahezu doppelt so groß ist (1.66 Å in 8er Koordination, nach V. M. Goldschmidt). Die Besetzung der Lage (265) durch Thallium- oder Gallium-Atome kommt deshalb im vorliegenden Falle nicht in Frage.

(308) + (32).

Der Strukturfaktor wird für diese Anordnung:

$$S = 1 + \cos \pi l + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h-k}{3} + ul\right) + \cos \pi l \cdot 2 \cos 2\pi \left(\frac{h-k}{3} - ul\right)$$

Für ungrades l ergibt sich:

$$S\,h\,k\,l \text{ ungrad} = -4 \sin 2\pi \frac{h-k}{3} \cdot \sin 2\pi ul$$

Da das Teilgitter der Thalliumatome keine Reflexe h k l ungrad geben soll, so muß S h k l ungrad = 0 sein. Damit wird $\sin 2\pi ul = 0$, also $u = 0$ oder $u = \frac{1}{2}$. Man überzeugt sich leicht, daß $u = 0$ und $u = \frac{1}{2}$ dieselbe Atomanordnung liefern.

Mit $u = 0$ berechnet sich jetzt der Strukturfaktor zu

$$S = (1 + \cos \pi l)\ (1 + 2 \cos 2\pi \frac{h-k}{3})$$

Ist $h - k$ nicht durch 3 teilbar, so wird $S = 0$. Für grades l und $h - k = 3n$ ist $S = 6$. Es sollten daher im Pulverdiagramm von Mg_2Tl alle Linien stark sein für die $h - k = 3n$ ist. Ist dagegen $h - k$ nicht durch 3 teilbar, so sollten die Linien entweder garnicht sichtbar sein oder höchstens ganz schwach in Erscheinung treten, weil die Magnesiumatome einen wenn auch sehr geringen Beitrag in diesem Falle liefern könnten. Tatsächlich findet man, daß 112 schwach, 302 sehr schwach ist, und daß ferner 102 und ebenfalls 212 mit starker Intensität auftreten. Aus diesen Gründen muß die besprochene Anordnung ausgeschlossen werden.

(308) + (58).

Der Strukturfaktor ergibt sich in diesem Falle zu:

$$S = 2 \cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h-k}{3} + ul\right) + 2 \cos \pi l \cdot \cos 2\pi \left(\frac{h-k}{3} - ul\right).$$

u muß wieder so gewählt werden, daß für ungrades l der Strukturfaktor $S = 0$ wird. Dies ist der Fall für $u = 0$ oder $u = \frac{1}{2}$; beide Werte geben die gleiche Anordnung. Damit wird:

$$S = 2 \left[\cos \frac{\pi}{2} l + (1 + \cos \pi l) \cos 2\pi \frac{h-k}{3}\right]$$

Hieraus ergibt sich:

$S = 6$	für $h - k = 3n$	und $l = 4n$
$S = 0$	für $h - k = 3n \pm 1$	und $l = 4n$
$S = 2$	für $h - k = 3n$	und $l = 4n \pm 2$
$S = -4$	für $h - k = 3n \pm 1$	und $l = 4n \pm 2$
$S = 0$	für $l =$ ungrad	

Unter Berücksichtigung des Polarisations- und Lorentz-Faktors P, der sich nach der Formel

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$$

berechnet, erhält die eingangs der Strukturdiskussion erwähnte Intensitätsbeziehung folgende Form: Die Intensität J ist proportional dem Produkt aus dem Quadrat des Strukturfaktors $|S|$, der Flächenhäufigkeit H und dem Polarisationsfaktor P.

In der Tabelle 11 sind die Werte der berechneten Intensität der Linienschwärzung gegenübergestellt. In Abb. 4 sind der errechnete und der experimentell ermittelte Intensitätsverlauf zum Vergleich wiedergegeben. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der errechneten und der gefundenen Intensitätswerte.

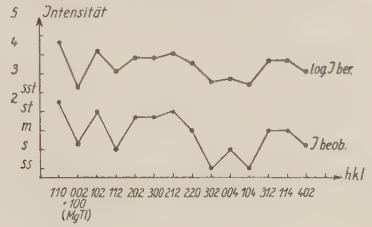

Abb. 4.

Damit dürfte die durch (308) + (58) bezeichnete Lage der schweren Atome der Anordnung im Elementarkörper entsprechen.

(308) + (97) oder (98).

Bei diesen Anordnungen würden jeweils 3 Atome im Elementarkörper längs der c-Achse übereinanderliegen. Der Atomradius könnte also höchstens den Wert $\frac{c}{6} = \frac{7.34}{6} = 1.22$ Å haben. Da der Radius des Thalliumatoms nach V. M. Goldschmidt in 8er-Koordination 1.66 Å beträgt und sich mit Erniedrigung der Koordinationszahl nur einige Prozente vermindet, so müssen diese Anordnungen ausgeschlossen werden.

(32) + (58) + (97).

Der Strukturfaktor ist hier:

$$S = 1 + \cos \pi l + 2 \cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h - k}{3} + \frac{l}{4}\right).$$

$$S_{hkl\ \text{ungrad}} = 2 \cos 2\pi \left(\frac{h-k}{3} + \frac{l}{4}\right)$$

$S_{hkl\ \text{ungrad}}$ wird 0, wenn

$2\pi\ (\frac{h-k}{3}+\frac{1}{4}) = 2\ (n+1)\frac{\pi}{2}$ oder $4\ (h-k) = 3\ l(3n+1) - ll$,

wobei n eine ganze Zahl bedeutet. Daraus folgi, daß Reflexe mit ungradem l nur dann verschwindende Intensität haben, wenn $h-k = 3n$ ist. Da aber in unserem Falle a l l e Reflexe h k l ungrad fehlen, so kommt diese Anordnung nicht in Frage.

(32) + (58) + (98).

Diese Anordnung kann aus dem gleichen Grund ausgeschlossen werden wie die vorige.

(32) + (97) + (98).

Diese Lage ist identisch mit (308) + (58).

(58) + (97) + (98).

Ist identisch mit (308) + (32).

Tabelle 11:

hkl Mg_2Tl	hkl MgTl	S^2	H	$S^2.H$	P	$S^2.H.P$	J beob.
100		0	6	0			—
110		36	6	216	52	11 232	st—sst
002	100	4	2	8	42	336	s—m
200		0	6	0			—
102		16	12	192	32.9	6 317	st
112		4	12	48	22.3	1 070	s
210		0	12	0			—
202		16	12	192	19.1	3 667	st—m
300		36	6	216	15.8	3 413	st—m
212		16	24	384	13.0	4 992	st
220		36	6	216	11.3	2 441	m
302		4	12	48	10.7	514	ss
311		0	12	0			—
004		36	2	72	8.94	644	s
104		0	12	0			—
222		4	12	48	8.25	396	ss
312		16	24	384	7.62	2 926	m
400		0	6	0			—
114		36	12	432	7.08	3 059	m
204	210	0	12	0			s—m
320		0	12	0			—
402		16	12	192	6.03	1 158	s(+)

III. Zusammenfassung.

1) Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Feststellung von E. Zintl, daß nur jene Elemente zur Bildung von Anionen befähigt sind, die im Periodischen System ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehen. Auf Grund der bisherigen Strukturuntersuchungen wird der Vermutung Ausdruck gegeben, daß nichtmetallische Strukturen nur bei solchen Verbindungen auftreten können, die mindestens ein Element enthalten, das ein bis vier Stellen vor einem Edelgas steht.

2) Zur Prüfung dieser Annahme wurden die binären Magnesiumverbindungen herangezogen, weil diese bereits in ihrer Zusammensetzung eine solche Abgrenzung erkennen lassen: Magnesium bildet nur mit solchen Elementen valenzmäßige Verbindungen, die ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehen. In diesem Zusammenhang wurden die Systeme Magnesium-Thallium und Magnesium-Gallium, die wegen ihrer Grenzstellung ein besonderes Interesse beanspruchen, röntgenographisch untersucht.

3) Im System Magnesium-Thallium wurden drei intermediäre Phasen nachgewiesen, deren Homogenitätsgebiete bei 28, 33 und 50 Atomprozent Thallium liegen.

4) Im System Magnesium-Gallium treten mindestens vier intermediäre Phasen auf, und zwar wurden Homogenitätsgebiete bei 28, 33 und 50 Atomprozent Gallium festgestellt.

5) Die Phasen mit 33 Atomprozent wurden als die Verbindungen Mg_2Tl und Mg_2Ga identifiziert. Beide Verbindungen kristallisieren hexagonal und zwar mit folgenden Dimensionen des Elementarkörpers:

Mg_2Tl $\quad a = 8.105$ Å $\quad c = 7.337$ Å $\quad c/a = 0.905$

Mg_2Ga $\quad a = 7.845$ Å $\quad c = 6.944$ Å $\quad c/a = 0.885$

6) Mit Hilfe der pyknometrisch ermittelten Dichte und der Gitterkonstanten wurde die Anzahl der Atome im Elementarkörper gleich achtzehn berechnet.

7) Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Verbindungen Mg_2Tl und Mg_2Ga isomorph sind und daß das Streuvermögen der Magnesiumatome klein ist im Verhältnis zu dem der Thallium- und Galliumatome, konnte die Lage der schweren Atome im Elementarkörper eindeutig festgelegt werden.

Koordinaten der Thalliumatome im Mg_2Tl oder der Galliumatome im Mg_2Ga:

$$\tfrac{1}{2}\ \tfrac{2}{3}\ 0,\quad \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ 0,\quad \tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{2},\quad \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ \tfrac{1}{2},\quad 00\tfrac{1}{4},\quad 00\tfrac{3}{4}$$

Die im Falle des Mg_2Tl auf Grund dieser Anordnung berechneten Intensitätswerte stehen mit den experimentell beobachteten in bester Übereinstimmung. Da beim Mg_2Ga die Magnesiumatome einen meßbaren Beitrag zur Gesamtintensität liefern, sind hier die Intensitäten vorläufig nicht zu berechnen.

8) Mg_2Ge und Mg_2Pb kristallisieren im Flußspatgitter. Obwohl Gallium und Germanium einerseits, Thallium und Blei andererseits nahezu gleiche Atomradien haben, liegt, wie durch diese Untersuchung mit Sicherheit festgestellt wurde, im Falle des Mg_2Ga und Mg_2Tl kein Fluoritgitter vor.

Somit ist die eingangs ausgesprochene Vermutung aufs Neue bestätigt.

Lebenslauf.

Am 27. Januar 1906 wurde ich, Kurt Weckerle, als Sohn des Fabrikdirektors Friedrich Weckerle und seiner Ehefrau Emma, geb. Berger, in Szinobanya, Komitat Nograd (Ungarn) geboren. Ich besuchte die Volksschule in Quadrat, Kreis Bergheim, die Mittelschule in Weißwasser O.-L. und das Realgymnasium in Spremberg N.-L., das ich Ostern 1925 mit dem Reifezeugnis verließ.

Ich studierte Chemie zuerst in Marburg, dann in Freiburg i. Br. Im Sommer 1926 mußte ich infolge eines Unfalls mein Studium für ein Semester unterbrechen. Die Verbandsexamina legte ich im März 1929 bzw. im Februar 1932 in Freiburg i. Br. ab. Darauf begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. E. Zintl meine Doktorarbeit.

Ich hörte Vorlesungen der Professoren K. v. Auvers, G. v. Hevesy, W. Hückel, H. Lecher, G. Mie, Cl. Schäfer, H. Schneiderhöhn, R. Schwarz, H. Staudinger, E. Zintl u. a.

Buchdruckerei Emil Hampel, Weißwasser O.-L.